

吸着のLDFモデル

1. 対象とするプロセス：球状材料内の非定常拡散

球状材料内の非定常拡散問題(図1(a))は吸着、イオン交換、蒸発、乾燥、抽出など多くの分散系物質移動現象のモデルとなる。半径 R の球状吸着材を考え、被吸着成分の拡散係数を D_{AB} として、吸着材内部の成分濃度 q の位置 r と時間 t に関する変化を表す、1次元非定常拡散式(拡散モデル)が次式である。

$$\frac{\partial q}{\partial t} = D_{AB} \left(\frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (1)$$

吸着材表面濃度を q_s 、初期濃度を q_0 、吸着材内平均濃度を \bar{q} として、この式の解析解は、

$$\frac{\bar{q} - q_s}{q_0 - q_s} = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left[-(n\pi)^2 \frac{D_{AB}t}{R^2}\right] \quad (2)$$

である¹⁾。

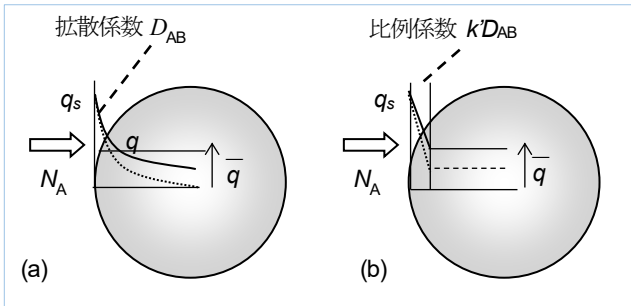


図1 球状材料内の拡散, (a)拡散モデル, (b) LDFモデル

2. モデル式の作成

式(1)は数学的に厳密なモデル式であるが、偏微分方程式であるため、式自身の解法や表面濃度変化など複雑な現象への応用は容易ではない。そこで拡散モデルをさらにモデル化したのが LDF(Linear Driving Force)モデル(線形推進力近似モデル)である²⁾。

LDFモデルでは吸着材粒子内平均濃度 \bar{q} ：

$$\bar{q} = \left(\frac{3}{R^3} \right) \int_0^R r^2 q dr \quad [\text{mol}/\text{m}^3] \quad (3)$$

の時間変化($d\bar{q}/dt$)を推進力($q_s - \bar{q}$)と係数 $k' D_{AB}$ により次式のように表す。(図1(b))

$$\frac{d\bar{q}}{dt} = k' D_{AB} (q_s - \bar{q}) \quad [\text{mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})] \quad (4)$$

この係数 k' [1/m²]を以下のように求める。粒子内成分量($W\bar{q}$)の時間変化は粒子表面の拡散流束と表面積 A_R の積に等しいことから次式となる。

$$W \frac{d\bar{q}}{dt} = A_R D_{AB} \left. \frac{\partial q}{\partial r} \right|_{r=R} \quad \text{すなわち}$$

$$\frac{d\bar{q}}{dt} = \frac{A_R}{W} D_{AB} \left. \frac{\partial q}{\partial r} \right|_{r=R} = \frac{3}{R} D_{AB} \left. \frac{\partial q}{\partial r} \right|_{r=R} \quad (5)$$

($W[\text{m}^3]$:粒子容積, $A_R[\text{m}^2]$:表面積(球形粒子では(A_R/W)= $3/R$))ここで粒子内濃度分布に2次式:

$$q = a_0 + a_2 r^2 \quad (6)$$

を仮定する。係数 a_0, a_2 は t で変化するが、 r に依らないとする。これを式(3)に代入して積分すると次式である。

$$\bar{q} = a_0 + (3/5)a_2 R^2 \quad (7)$$

粒子表面では

$$q_s = a_0 + a_2 R^2 \quad (8)$$

$$\left. \frac{\partial q}{\partial r} \right|_{r=R} = 2a_2 R \quad (9)$$

なので、式(7)と式(8)より a_2 が次式となる。

$$a_2 = (5/2R^2)(q_s - \bar{q}) \quad (10)$$

よって式(9), (10)から($d\bar{q}/dt$)式(5)が

$$\frac{d\bar{q}}{dt} = \frac{3}{R} D_{AB} \left. \frac{\partial q}{\partial r} \right|_{r=R} = \frac{15}{R^2} D_{AB} (q_s - \bar{q}) \quad (11)$$

となる。以上により係数 k' が次のように求められた。

$$\text{球状材料: } k' = \frac{15}{R^2} \quad (12)$$

同様の考察により円柱状材料、板状材料について、係数 k' は以下が示されている³⁾。

$$\text{円柱状材料: } k' = \frac{8}{R^2} \quad (13)$$

$$\text{板状材料: } k' = \frac{3}{L^2} \quad (L \text{ は板厚の } 1/2) \quad (14)$$

なお、LDFの基礎式(4)の定義が物質移動係数 k [m/s]と材料単位容積あたり表面積 a_v [m²/m³] ($a_v = A_R/W$)、およびこれらの積である物質移動容量係数(ka_v [1/s])で表す場合:

$$\frac{d\bar{q}}{dt} = ka_v (q_s - \bar{q}) \quad (15)$$

には、各係数は各々以下のものである。

$$\text{球} (a_v = \frac{3}{R}): \quad k = \frac{5}{R} D_{AB}, \quad ka_v = \frac{15}{R^2} D_{AB} \quad (16)$$

円柱 ($a_v = \frac{2}{R}$): $k = \frac{4}{R} D_{AB}, ka_v = \frac{8}{R^2} D_{AB}$ (17)

板状 ($a_v = \frac{1}{L}$): $k = \frac{3}{L} D_{AB}, ka_v = \frac{3}{L^2} D_{AB}$ (18)

(参考)

球状材料の解析解(2)の第1項は,

$$\frac{\bar{q}}{q_s} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 D_{AB} t}{R^2}\right)$$

である。これを微分して次式となる。

$$\frac{d\bar{q}}{dt} = \frac{6q_s D_{AB}}{R^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 D_{AB} t}{R^2}\right)$$

両式から,

$$\frac{d\bar{q}}{dt} = \frac{\pi^2 D_{AB}}{R^2} (q_s - \bar{q})$$

が得られる。すなわち,

$$k' = \frac{9.9}{R^2}, k = \frac{3.3}{R} D_{AB}$$

および

$$Sh = 6.6$$

となる。

3. モデル式の解法

LDF モデルは1階の常微分方程式なので、解析解も容易であるが、ここでは数値解法の例を示す。

【例題9】球状吸着剤の非定常吸着<cem09.xls>

半径 $R = 1.5 \text{ mm}$ のゲル粒子で水溶液中のフェノールを吸着する。粒子表面濃度 $q_s = 1.0 \text{ mol/m}^3$ として、粒子内のフェノール濃度および全吸着量の経時変化を求めよ。ゲル内のフェノールの拡散係数は $D_{AB} = 3.0 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ とする。

(解) $k' = 15/R^2 = 6.6 \times 10^6 \text{ 1/m}^2$ として式(4)を解く。

図2の「常微分方程式解法シート」で、セルB5に微分方程式(4)を書き、初期値 $\bar{q} = 0$ から積分することで数値解となる。

拡散モデルとの比較を図3に示す。

	A	B	C	D	E	F	G
1	微分方程式数	1				$k' = 15/G2^2$	
2	t=	q̄=				R=	0.0015 m
3	2925.00	0.997115	$=G4*G3*(G5-B3)$			DAB=	3.00E-10 m ² /s
4		q̄_s=				k'=	6.67E+06 1/m ²
5	微分方程式→	5.77E-06				q_s=	1
6							
7	積分区間t=[0,	0					
8	t]	3000	Runge-Kutta-				
9	区間分割数	20	Fehlberg				
10	計算結果						
11	t [s]	q̄ [kg/kg]					
12	0	0.0000				←初期値	
13	150	0.2592					

図2 LDFモデルの解法<cem09.xls>

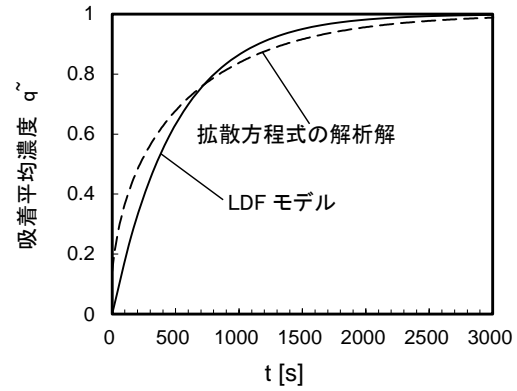


図3 球状吸着剤への吸着速度—LDFモデルと拡散モデルの比較

図4は板状材料、円柱材料および球状材料の乾燥速度について、拡散方程式の解析解とLDFモデルによる解を比較したものである。形状にかかわらずLDFモデルは材料内部の拡散の過程を簡便に近似できることがわかる。

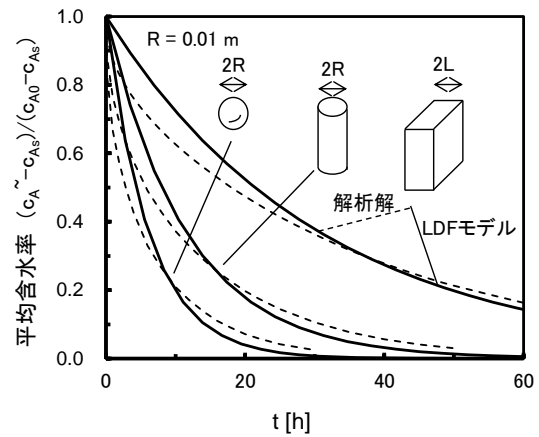


図4 材料乾燥速度における拡散モデル(解析解)とLDFモデルの比較

4. LDFモデルの応用

LDFモデルで材料内部の非定常拡散が簡便にモデル化されると、これと材料外部の物質移動や物質収支との組み合わせモデルの作成も容易となる。回分吸着のモデルと、伝熱への応用を示す。

【例題10】回分吸着<cem10.xls>

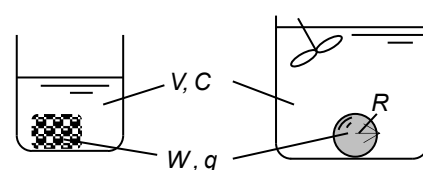


図5 回分吸着—溶液濃度変化—

容量 V の水中の溶質 (フェノール) を容量 W の吸着

剤（活性炭）で回分吸着する。簡単のため吸着剤を半径 $R=1.5\text{ mm}$ の球形粒子 1 個とし、溶液量 $V=78.5\text{ cm}^3$ 、溶質初期濃度 $C_0=1.0\text{ mol/m}^3=100\text{ mg/L}$ として、粒子内、溶液内の濃度変化を計算せよ。ただし吸着平衡は $q_s = KC$ ($K=17000$) と近似する。

(解)以下の粒子内拡散を表す LDF モデルの式(19)と、粒子-溶液間の物質収支式(20)の連立常微分方程式解法の問題となる。

$$\begin{cases} \frac{d\bar{q}}{dt} = 15 \frac{D_{AB}}{R^2} (KC - \bar{q}) & (19) \\ \frac{dC}{dt} = -\left(\frac{W}{V}\right) \frac{d\bar{q}}{dt} & (20) \end{cases}$$

図 6 の「常微分方程式解法シート」で B5, C5 に式(19), (20)を記述する。この際 $(d\bar{q}/dt)$ はセル B5 を用いる。初期値を入れて、積分を実行すると、 \bar{q}, C の経時変化が求められる。図 7 がグラフである。

	A	B	C	D	E	F	G
1	微分方程式数	2				定数	
2	t=	q [~] =	C=			V	7.85E-05
3		979.28	4185.7145	0.246571		W	1.41E-08
4		q [~] '=	C'=			R	1.50E-03
5	微分方程式→	1.20E-02	-2.16E-06			DAB	3.00E-10
6						K	17000
7	積分区間t=[0,	0					
8	t]	1000					
9	区間分割数	20					
10	計算結果						
11	t [s]	q [~] [mol/m ³]	C [mol/m ³]				
12	0	0	1.000				←初期値
13	12	398	0.928				
14	25	767	0.862				
15	38	1109	0.800				

図 6 LDF モデルによる回分吸着の計算

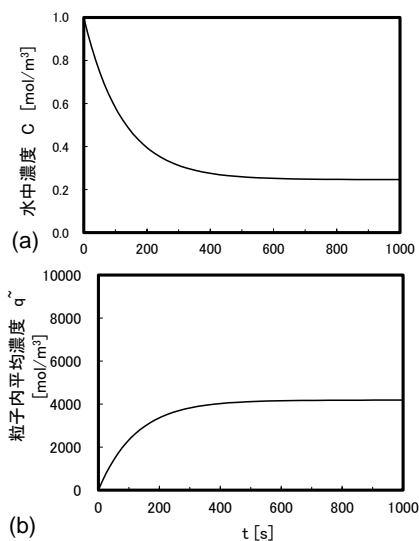


図 7 溶液、吸着材の濃度変化

【例題 11】缶ビールの冷却<cem11.xls>

初期温度 30°C の缶ビールを空気温度 $T_\infty = 0^\circ\text{C}$ の冷蔵庫内で冷やすとき、 6°C に冷えるまでの時間を求めよ。缶

ビールは水の物性値の円筒状固体(円筒半径 $R = 0.033\text{ m}$ 、高さ $L = 0.12\text{ m}$)とする。缶表面温度 T_s 、缶内平均温度 \bar{T} 間に LDF モデル式(円柱)：

$$\frac{d\bar{T}}{dt} = \frac{8}{R^2} \alpha (T_s - \bar{T}) \quad (20)$$

を適用する。 $(\alpha$:水の熱拡散率)また、缶表面の空気境膜には自然対流の伝熱係数 $h = 4.6\text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ を用いた境膜モデル：

$$q = h(T_s - T_\infty) \quad (21)$$

(q :熱流束)を適用する。

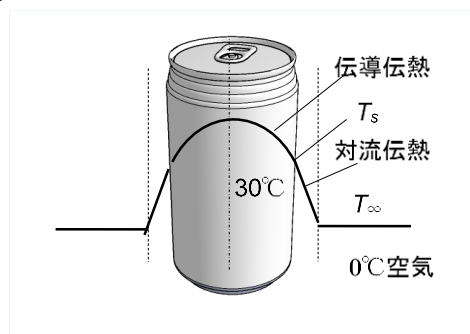


図 8 缶ビールの冷却

(解) 先ず T_s を求める。円柱側面からの伝熱(式(21))：

$$2\pi Rq = 2\pi Rh(T_s - T_\infty)$$

材料の温度変化(式(20))：

$$(\pi R^2)(\rho c) \frac{d\bar{T}}{dt} = (\pi R^2) \frac{8\lambda}{R^2} (T_s - \bar{T})$$

で両者の和が 0 より、 T_s が次式となる。

$$T_s = \frac{(Rh/4\lambda)T_\infty + \bar{T}}{(Rh/4\lambda) + 1} \quad (22)$$

(λ :缶内(水)の熱伝導度、 ρ :密度、 c :熱容量)

図 9 の常微分方程式解法シートで、G7 で式(22)で T_s を計算し、B5 に式(20)を入れて積分する。計算の結果、 6°C に冷えるまでの時間は 7.1 時間である。図 10 に缶ビールの温度変化を示す。(比較した「数値計算」は熱伝導方程式の数値解である。)

	A	B	C	D	E	F	G
1	微分方程式	=(8*G2/G3^2)*(G7-B3)		定数			
2	t=				$\alpha =$	1.43E-07	
3		35100.00	3.335	0.0004	R=	0.033	
4					h=	4.6	
5	微分方程式	#####			$\lambda =$	0.599	
6					T_{∞}	0.00	
7	積分区間t=[0			T_s	3.14	
8	t]	36000	Runge-Kutta-				
9	区間分割数	20	Fehlberg				
10	計算結果						
11	t[s]						
12		0	30.00				
13		=((G3*G4/4/G5)*G6+B3)/((G3*G4/4/G5)+1)					
14							
15		5400	21.40				

図9 例題11 解法シート

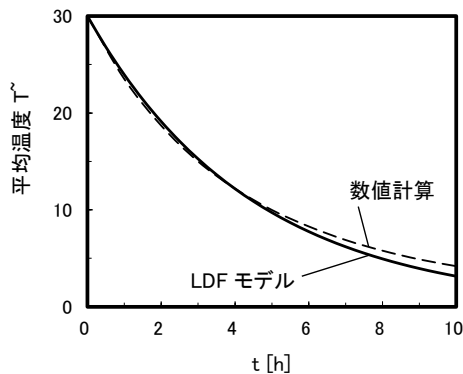


図10 LDFモデルと数値計算の比較

(例題のファイルは化学工学会のホームページに掲載されています。ダウンロードしてお試しください。)

参考文献

- 1) Crank, J.: The Mathematics of Diffusion, p. 91, Oxford Science Publications (1975).
- 2) Glueckauf, E.: *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 1540 (1955).
- 3) Patton, A., B.D. Crittenden, S.P. Perera: *Chemical Engineering Research and Design*, **82**(A2), 999 (2004).

化学工学トリビア:LDFモデル以外の近似モデル

球座標拡散方程式の解(式(2))の近似式はLDFモデル((B))以外にも多く検討されている。参考文献²⁾には以下が挙げられている。

$$\cdot \text{(C) Vermeulen モデル: } \frac{d\bar{q}}{dt} = \frac{\pi^2 D_{AB}}{R^2} \frac{(q_s^2 - \bar{q}^2)}{2\bar{q}}$$

$$\cdot \text{モデル(D): } \frac{d\bar{q}}{dt} = \frac{\pi^2 D_{AB}}{R^2} (q_s - \bar{q}) \left(\frac{3}{4} q_s + \frac{1}{4} \bar{q} \right) / q_s$$

また、LDFモデルの $k = \frac{5}{R} D_{AB}$ は Sh 数の定義

$$(Sh \equiv \frac{k(2R)}{D_{AB}}) \text{ を考慮すると,}$$

$$Sh = 10$$

である。これに対して抽出分野において、液滴内の物質移動については、

$$Sh = 6.6$$

とするのが普通である。(式(2)(級数解)の第1項のみ使用。)これらのモデルを図11で解析解と比較して示した。

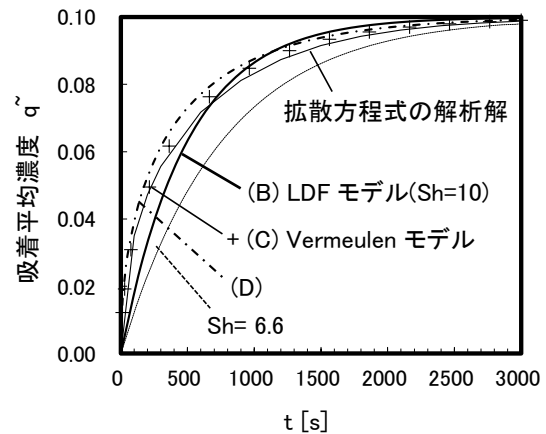


図11 球状吸着材内拡散の各種モデル